

POLYMER MEMBRANES ON THE BASIS OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE, A PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE

Patent number: DE3904544
Publication date: 1990-08-16
Inventor: GROEBE ANNELIESE DR RER NAT (DE); CHMIEL HORST PROF DR ING (DE)
Applicant: FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)
Classification:
- **International:** (IPC1-7): B01D61/14; B01D69/06; B01D69/08; B01D71/34; C08J5/18; C08L27/16
- **European:** B01D67/00J14; B01D71/34; B01D71/52; C08J7/04L71; C08L27/16
Application number: DE19893904544 19890215
Priority number(s): DE19893904544 19890215

Also published as:

 WO9009232 (A1)
EP0409950 (A1)
US5151193 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for DE3904544

Abstract of corresponding document: **US5151193**

PCT No. PCT/DE90/00091 Sec. 371 Date Nov. 2, 1990 Sec. 102(e) Date Nov. 2, 1990 PCT Filed Feb. 12, 1990 PCT Pub. No. WO90/09232 PCT Pub. Date Aug. 23, 1990. The present invention relates to polymer membranes on the basis of polyvinylidene fluoride (PVDF), a process for the production thereof and their use for ultrafiltration. The membranes are produced according to known techniques from homogeneous solutions containing 5 to 30% by weight of PVDF and 0.01 to 30% by weight of sulfonic acids and/or their salts, obtainable by sulfonation of the polyetheretherketones of formula (I) and/or subsequent neutralization of the sulfonic acids. The membranes are then treated with methanolic solutions containing 0.1 to 5% by weight of the above-mentioned sulfonic acids and/or their salts. This process supplies membranes having excellent hydrophilic properties, high thermal and mechanical stabilities and high trans-membrane flows. $-(\text{-O-p-C}_6\text{H}_4\text{-O-p-C}_6\text{H}_4\text{-CO-p-C}_6\text{H}_4\text{-})_n\text{-I}$

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

11 Offenlegungsschrift
DE 3904544 A 1

21 Aktenzeichen: P 39 04 544.7
22 Anmeldetag: 15. 2. 89
23 Offenlegungstag: 16. 8. 90

5 Int. Cl. 5:
B01D 71/34

C 08 L 27/16
C 08 J 5/18
B 01 D 61/14
B 01 D 69/08
B 01 D 69/08
// (C08J 3/09,
C08L 27:16,
71:10)C08J 5/18
(C08J 7/04,
C08L 71:10)C08G 65/
48

DE 3904544 A 1

71 Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

72 Erfinder:

Gröbe, Anneliese, Dr.rer.nat., 7300 Esslingen, DE;
Chmiel, Horst, Prof. Dr.-Ing.habil., 7250 Leonberg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Polymermembranen auf der Basis von Polyvinylidenfluorid, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft Polymermembranen auf der Basis von Polyvinylidenfluorid (PVDF), ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Ultrafiltration. Die Membranen werden nach bekannten Techniken aus homogenen Lösungen hergestellt, welche zu 5 bis 30 Gew.-% aus PVDF und zu 0,01 bis 30 Gew.-% aus Sulfonsäuren und/oder deren Salzen bestehen, die durch Sulfonierung der Polyetheretherketone der Formel (I) bzw. durch anschließende Neutralisation der Sulfonsäuren erhältlich sind. Die Membranen werden anschließend mit methanolischen Lösungen behandelt, welche zu 0,1 bis 5 Gew.-% aus den oben genannten Sulfonsäuren und/oder deren Salzen bestehen. Dieses Verfahren liefert Membranen mit ausgezeichneten hydrophilen Eigenschaften, großen thermischen und mechanischen Stabilitäten und hohen transmembranen Flüssen.
-(O-p-C₆H₄-O-p-C₆H₄-CO-p-C₆H₄)-_n-

DE 3904544 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polymermembranen auf der Basis von Polyvinylidenfluorid (PVDF), ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Ultrafiltration.

Ultrafiltrationen werden überwiegend in wäßrigen Systemen durchgeführt, so daß an die mechanische und thermische Stabilität (Sterilisierbarkeit bis 140°C) der hierfür eingesetzten Membranen, an deren Beständigkeit gegenüber Säuren und Alkalien und deren gezielt einstellbaren hydrophilen/hydrophoben Eigenschaften besonders hohe Anforderungen gestellt werden. Von den bisher zur Membranherstellung eingesetzten Polymeren können diese Anforderungen nicht gleichzeitig erfüllt werden, vor allem zeigen diese, neben guter thermischer Beständigkeit bis etwa 140°C, keine ausreichende mechanische Stabilität.

Polyvinylidenfluorid (PVDF), ein zur Herstellung von Membranen eingesetztes Polymer, ist zwar bis etwa 300°C thermisch beständig, es zeigt jedoch in wäßrigen Systemen extrem hydrophobe Eigenschaften (EP-A2 02 49 513), die zu einer schlechten Benetzbarkeit der Membranen in wäßrigen Systemen führen. Man hat deshalb versucht, Polymerlösungen zu Membranen zu verformen, die neben dem hydrophoben PVDF noch ein hydrophiles Polymer wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) enthalten (EP-A1 00 12 557). Damit jedoch die resultierenden Membranen tatsächlich auch ausreichende hydrophile Eigenschaften zeigen, werden so große Mengen an PVP benötigt, daß die Membranen nicht mehr die erforderliche mechanische Stabilität besitzen. Außerdem wird das wasserlösliche PVP durch Wasser aus der Membran ausgewaschen.

Diesen Nachteil versuchte man zu beheben, indem man das PVP durch energiereiche Strahlung auf PVDF-Membranen aufpfropft (A. Niemöller und G. Ellinghorst, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 151, Nr. 2489, 49-67 (1987)). Es ist jedoch bekannt, daß die Pfropfung sowohl einen technisch aufwendigen Prozeß darstellt, als auch zu einer ungleichmäßigen Verteilung des aufgepfropften Polymers führt. Durch diese Pfropfung von PVP auf PVDF-Membranen erfolgt neben einer Hydrophilierung (Erhöhung der Wasseraufnahme um 45 Gew.-%) auch eine Steigerung des transmembranen Flusses um den Faktor 3. Dieser Effekt ist jedoch an einen ganz bestimmten, nur schwer einstellbaren, engen Pfropfungsgrad gebunden. Wird dieser überschritten, so treten gegenteilige Effekte auf.

Man hat auch versucht, durch Mischen von PVDF mit Polyvinylacetat und dessen anschließender Verseifung zu wasserlöslichen Polyvinylalkoholen, die Hydrophile dieser Membranen und damit deren transmembranen Fluß zu erhöhen (EP-A1 00 12 557). So haben Membranen mit einem Anteil von 65 Gew.-% Polyvinylacetat am Gesamtpolymergehalt der Membran einen Fluß von $41 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}/345 \text{ kPa}$; das sind $11,8 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$. Werden jedoch weniger als 40 Gew.-% an Polyvinylacetat zugegeben, bezogen auf den Gesamtpolymergehalt der Membran, so führt dies zu Membranen, die schlechtere transmembrane Flüsse aufweisen als Membranen aus reinem PVDF.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, Polymermembranen zur Verfügung zu stellen, die neben hoher thermischer und mechanischer Belastbarkeit eine hohe Hydrophile, große transmembrane Flüsse und ein Rückhaltevermögen von 95% für Substanzen mit Molekulargewichten zwischen 700 und 1400 aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man aus homogenen Lösungen L1, welche zu 5 bis 30 Gew.-% aus PVDF und zu 0,01 bis 30 Gew.-% aus Sulfonsäuren (PEEKSO₃H) und/oder deren Salzen bestehen, nach bekannten Techniken Membranen fertigt, und die Oberfläche dieser Membranen anschließend mit methanolischen Lösungen L2 behandelt, welche zu 0,1 bis 5 Gew.-% aus Sulfonsäuren PEEKSO₃H und/oder deren Salzen bestehen. Die Sulfonsäuren PEEKSO₃H sind z. B. durch gezielte Sulfonierung der Polyetheretherketone (PEEK, Poly(oxy-1,4-phenylen-oxy-1,4-phenylen-carbonyl-1,4-phenylen)) der Formel (I) zugänglich, die entsprechenden Salze erhält man aus den Sulfonsäuren PEEKSO₃H durch Neutralisation (X. Jin, M. T. Bishop, Th. S. Ellis und F. E. Karasz, British Polymer Journal 17, No. 1, 4-10 (1985)).



Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch diese geringen Zusätze drastische morphologische Änderungen der submikroskopischen Struktur des PVDF (fibrillär) in Richtung auf globuläre Einheiten zu verzeichnen sind, die für den erhöhten Fluß der Membranen verantwortlich gemacht werden. Polymermembranen, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, verfügen neben hoher thermischer und mechanischer Stabilität auch über ausgezeichnete hydrophile Eigenschaften. Sie zeigen transmembrane Flüsse von bis zu $700 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$, einen "bubble point" größer als 6 bar und ein Rückhaltevermögen für Substanzen mit Molekulargewichten bis 1300 von bis zu 95%.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwenden homogene Lösungen L1, die zu 5 bis 30 Gew.-% aus PVDF und zu 0,01 bis 1 Gew.-% aus den Sulfonsäuren PEEKSO₃H und/oder deren Salzen bestehen.

Geeignete Sulfonsäuren PEEKSO₃H bzw. deren Salze zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z. B. aus Polyetheretherketonen der Formel (I), mit Werten für n zwischen 35 und 350 erhältlich. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwenden Sulfonsäuren und/oder deren Salze, die aus Polyetheretherketonen der Formel (I) mit Werten für n zwischen 50 und 300 zugänglich sind.

Geeignete Sulfonsäuren PEEKSO₃H bzw. deren Salze zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z. B. solche, deren Schwefelgehalt, bezogen auf die Sulfonsäure PEEKSO₃H, 1 bis 9 Gew.-% beträgt, bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwenden Sulfonsäuren PEEKSO₃H bzw. deren Salze mit einem Schwefelgehalt, bezogen auf die Sulfonsäure PEEKSO₃H, von 2 bis 7 Gew.-%. Sulfonsäuren PEEKSO₃H mit diesem Schwefelgehalt sind einerseits sehr hydrophil, aber andererseits bei Temperaturen von 140°C (Sterilisation) nicht mehr wasserlöslich, wodurch deren Auswaschen aus der Membran, gefolgt von einer Veränderung der Membranqualität, verhindert wird.

Geeignete homogene Lösungen L1 zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten einen Feststoffgehalt von 20 bis 40 Gew.-%, bevorzugte Ausführungsformen weisen einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-% auf.

Geeignete Salze der Sulfonsäuren PEEKSO₃H zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z. B. Natrium-Salze PEEKSO₃Na und/oder Ammonium-Salze PEEKSO₃NH₄ und/oder Zink-Salze PEEKSO₃Zn^{1/2}.

Bevorzugte Lösungsmittel zur Herstellung der homogenen Lösungen L1 sind dipolar aprotische, wie z. B. Dimethylformamid und/oder N-Methylpyrrolidon und/oder Dimethylacetamid und/oder Dimethylsulfoxid. Es kann entweder nur ein einziges Lösungsmittel verwendet werden, oder aber auch Gemische aus mehreren.

Die Herstellung der modifizierten PVDF-Lösung L1 erfolgt durch Suspendieren der beiden Polymere im Lösungsmittel bzw. -gemisch bei Temperaturen zwischen -40° C und 25° C mit anschließendem raschen Erhitzen auf ca. 80° C. Zur Herstellung der Membranen werden die Lösungen L1 nach bekannten Verfahren weiterverarbeitet. Sie werden z. B. auf ein Polyethylenterephthalat-Gewebe oder -Vlies, das auf einer Glasplatte befestigt ist, aufgebracht, mit einer Rakel zu einem Film gezogen, der dann anschließend in einem Phaseninversionsprozeß zu einer Membran ausgefällt wird. Anstelle von Filmen können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nach bekannten Techniken auch andere Formkörper, wie z. B. Hohlfäden, Folien oder Schäume hergestellt werden, neben Flachmembranen auch Schlauch- oder Kapillarmembranen.

Die Fällung der Membranen kann bei Temperaturen zwischen -20° C und +50° C erfolgen. Als Fällungsmittel können Wasser oder Wasser/Lösungsmittel-Gemische verwendet werden; die Lösungsmittel hierfür sind bevorzugt dipolar aprotisch, wie z. B. Dimethylformamid und/oder N-Methylpyrrolidon und/oder Dimethylacetamid und/oder Dimethylsulfoxid. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwenden Wasser/Lösungsmittel-Gemische, welche 5 bis 50 Gew.-% Lösungsmittel enthalten.

Auf diese Membranen wird nach bekannten Verfahren, wie z. B. durch Aufsprühen oder Aufstreichen von methanolischen Lösungen L2, welche 0,1 bis 5 Gew.-% der Sulfonsäuren PEEKSO₃H und/oder deren Salze enthalten, ein Film aus diesen Sulfonsäuren bzw. aus deren Salzen aufgebracht, welcher Schichtdicken zwischen 0,5 und 1 µm aufweist und welcher auf dieser Unterlage gut haftet. Durch diese Maßnahme wird die Hydrophilie der Membranoberfläche weiter erhöht. Die hierfür geeigneten Sulfonsäuren PEEKSO₃H bzw. deren Salze sind die gleichen, die zur Herstellung der homogenen Lösungen L1 eingesetzt werden können. Um gegebenenfalls die Wasserlöslichkeit der Membranoberfläche zu vermindern, können die an der Oberfläche befindlichen Sulfonsäuren PEEKSO₃ bzw. deren Salze mit Ca⁺⁺-Ionen vernetzt werden.

Fügt man den homogenen Lösungen L1 geringe Mengen eines Tensids zu, so bewirkt dieser Zusatz in den fertigen Membranen weitere morphologische Änderungen der submikroskopischen Struktur. Es entstehen ausgeprägte Fingerstrukturen, deren Lamellen von Hohlräumen durchzogen sind. Diese Morphologieänderungen werden für den erhöhten Fluß der Membranen verantwortlich gemacht. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwenden als Tensid ein Perfluoroctansulfonat, wie z. B. das Tetraethylammoniumperfluoroctansulfonat der Formel (II).



Anhand der folgenden Beispiele wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert. Die Charakterisierung der Membranen bezüglich Größe und Verteilung der Poren erfolgte nach dem "bubble point"-Test nach ASTM F 316, die Bestimmung des transmembranen Wasserflusses wurde mit der Berghofzelle durchgeführt. Zur Bestimmung des transmembranen Flusses wurden mit Ethanol benetzte Membranen eingesetzt, zur Bestimmung des "bubble points" mit Alkohol benetzte Membranen mit Durchmessern von 47 mm. Die Messungen wurden an drei Proben dreimal wiederholt, der Gasdurchtritt erfolgte oberhalb eines Druckes von 6 bar. Der Sulfonierungsgrad ist definiert als Zahl der Mole Schwefel pro Repeatingeinheit.

Beispiel 1

16,9 g PVDF (Pulver, Aldrich) und 0,1 g PEEKSO₃Na (Pulver, Korngröße kleiner als 0,5 mm, Sulfonierungsgrad 0,7) werden in 83 ml Dimethylformamid (DMF, Fluka, destilliert in glass) unter Röhren (300 U/min) bei -30° C mit 9 bis 11° C/min bis 20° C und mit 3° C/min von 20 bis 80° C erwärmt und danach noch weitere 10 min mit 300 U/min bei 80° C gerührt. Anschließend wird über ein mehrlagiges Filter bestehend aus 6 Lagen PES-Gewebe mit einem Druck von 3 bis 5 bar langsam blasenfrei filtriert.

Diese Lösung wird auf ein Polyethylenterephthalatgewebe (Einzeltüter der Fäden 18,1 Denier, 45fädig, Gesamttüter 816 Denier, 110 g/m², Luftdurchlässigkeit 100 l/m²sec, bei einem Druck von 20 mm Wassersäule), das auf einer Glasplatte einer Stärke von 3 mm befestigt ist, mit einer Rakel 200 µm ausgezogen und in entionisiertem Wasser bei 4° C mit einer Verweilzeit von 30 Minuten ausgefällt. Anschließend wird während 18 Stunden unter fließendem entionisiertem Wasser von 10° C gewässert, bei Raumbedingungen getrocknet und mit einer Lösung von 2 Gew.-% PEEKSO₃Na (Sulfonierungsgrad 0,7) in Methanol besprüht.

Der "bubble point" der unter diesen Bedingungen hergestellten Membran ist größer als 6 bar, der Wasserfluß bei 1 bar 600 l/m²h⁻¹ und das Rückhaltevermögen gegen Cytochrom C 95%.

Beispiel 2

17 g PVDF werden gemäß Beispiel 1 in 83 ml Dimethylformamid gelöst und daraus gemäß Beispiel 1 eine Membran hergestellt. Der "bubble point" der Membran ist größer als 6 bar, der Wasserfluß beträgt bei 1 bar 92 l/m²h⁻¹, das Rückhaltevermögen gegen Cytochrom C 36%.

Beispiel 3

18,9 g PVDF und 0,1 g PEEKSO₃Na werden in 80 ml DMF gelöst und gemäß Beispiel 1 zu Membranen verformt. Der "bubble point" ist größer als 6 bar, der Wasserfluß beträgt bei 1 bar 351 lm²h⁻¹ und das Rückhaltevermögen gegen Cytochrom C 95%.

Beispiel 4

Gemäß Beispiel 3 werden Membranen hergestellt, als Fällbad wird Wasser, dem 15 Gew.-% Dimethylformamid/Liter zugesetzt sind, verwendet. Der "bubble point" der Membran ist größer als 6, der Wasserfluß bei 1 bar 143 lm²h⁻¹.

Beispiel 5

19 g PVDF werden gemäß Beispiel 1 in 81 ml DMF gelöst und gemäß Beispiel 1 zu Membranen verformt. Diese haben einen "bubble point" größer als 6, einen Wasserfluß bei 1 bar von 59 lm²h⁻¹ und ein Rückhaltevermögen gegenüber Cytochrom C von 41%.

Beispiel 6

18,9 g PVDF, 0,1 g PEEKSO₃Na und 0,5 g Tetraethylammoniumperfluorooctansulfonat (FT248) werden in 81 ml DMF gelöst und in Wasser, das 0,5 g FT248/l enthält, bei 4°C gemäß Beispiel 1 zu Membranen verformt. Diese haben einen "bubble point" größer als 6 bar und einen Wasserfluß bei 1 bar von 679 lm²h⁻¹ und ein Rückhaltevermögen gegenüber Cytochrom C von 95%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymermembranen auf der Basis von Polyvinylidenfluorid (PVDF), dadurch gekennzeichnet, daß, man eine homogene Lösung L1, bestehend zu

a) 5 bis 30 Gew.-% aus PVDF

und zu

b) 0,01 bis 30 Gew.-% aus Sulfonsäuren (PEEKSO₃H) und/oder deren Salzen, welche durch Sulfonierung der Polyetheretherketone (PEEK, Poly(oxy-1,4-phenylen-oxy-1,4-phenylen-carbonyl-1,4-phenylen)) der Formel (I)



erhalten wurden,

nach bekannten Techniken in Membranen überführt, und daß man die Oberfläche dieser Membranen anschließend mit einem Film überzieht, indem man die Membranen mit methanolischen Lösungen L2 behandelt, welche zu 0,1 bis 5 Gew.-% aus den Sulfonsäuren PEEKSO₃H und/oder deren Salzen bestehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bevorzugt homogene Lösungen L1 verwendet, welche zu

a) 5 bis 30 Gew.-% aus PVDF

und zu

b) 0,01 bis 1 Gew.-% aus den Sulfonsäuren PEEKSO₃H und/oder deren Salzen bestehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonsäuren PEEKSO₃H bzw. deren Salze verwendet, die durch Sulfonierung von Polyetheretherketonen PEEK der Formel (I) mit Werten für *n* zwischen 35 und 350 erhalten wurden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bevorzugt Sulfonsäuren PEEKSO₃H bzw. deren Salze verwendet, die durch Sulfonierung von Polyetheretherketonen der Formel (I) mit Werten für *n* zwischen 50 und 300 erhalten wurden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonsäuren PEEKSO₃H bzw. deren Salze verwendet, deren Schwefelgehalt, bezogen auf die Sulfonsäure PEEKSO₃H, 1 bis 9 Gew.-% beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonsäuren PEEKSO₃H bzw. deren Salze verwendet, deren Schwefelgehalt, bezogen auf die Sulfonsäure PEEKSO₃H, bevorzugt 2 bis 7 Gew.-% beträgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man homogene Lösungen L1 verwendet, deren Feststoffgehalt 20 bis 40 Gew.-% beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man homogene Lösungen L1 mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% verwendet.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Natrium-Salze PEEKSO₃Na der Sulfonsäuren PEEKSO₃H verwendet.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Ammonium-Salze PEEKSO₃NH₄ der Sulfonsäuren PEEKSO₃H verwendet.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Zink-Salze PEEKSO₃Zn_{1/2} der Sulfonsäuren PEEKSO₃H verwendet.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel für die homogenen Lösungen L1 dipolar aprotische Lösungsmittel verwendet.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Dimethylformamid und/oder N-Methylpyrrolidon und/oder Dimethylacetamid und/oder Dimethylsulfoxid verwendet.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man den homogenen Lösungen L1 0,25 bis 1 g/l eines Tensids zusetzt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man ein anionisches Tensid zusetzt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als anionisches Tensid ein Perfluoroctansulfonat zusetzt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man das Tetraethylammoniumperfluoroctansulfonat der Formel (II) zusetzt.



18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Membranen bei Temperaturen zwischen -20°C und $+50^\circ\text{C}$ ausfällt.
19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fällungsmittel für die Membranen Wasser verwendet.
20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fällungsmittel für die Membranen ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch verwendet.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel dipolar aprotisches Lösungsmittel verwendet.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Dimethylformamid und/oder N-Methylpyrrolidon und/oder Dimethylacetamid und/oder Dimethylsulfoxid verwendet.
23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch mit 0 bis 50 Gew.-% Lösungsmittel verwendet.
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man bevorzugt ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch mit 5 bis 50% Lösungsmittel verwendet.
25. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß man methanolische Lösungen L2 verwendet, die bevorzugt zu 0,5 bis 2 Gew.-% aus den Sulfonsäuren PEEK-SO₃H und/oder deren Salzen bestehen.
26. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß man die methanolischen Lösungen L2 auf die Polymermembranen aufsprüht.
27. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß man die methanolischen Lösungen L2 auf die Polymermembranen aufstreicht.
28. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymermembranen in die methanolischen Lösungen L2 eintaucht.
29. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß man die an der Membranoberfläche befindlichen Sulfonsäuren PEEKSO₃H bzw. deren Salze mit Ca⁺⁺-Ionen vernetzt.
30. Polymermembranen, gekennzeichnet durch ihre Herstellung nach einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 29.
31. Polymermembranen nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Flachmembranen handelt.
32. Polymermembranen nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Schlauchmembranen handelt.
33. Polymermembranen nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Kapillarmembranen handelt.
34. Polymermembranen nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Hohlfasern handelt.
35. Verwendung der Polymermembranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 30 bis 34 zur Ultrafiltration.